بررسی عملکرد سیستم فتولیز در حذف هیدروکربن‌های نفتی از فاضلاب و مدل‌سازی آن*

محمدقاسم رحیمی[۱] احمد خدادادی[۲] بیتا آیتی[۳]

چکیده *آب آلوده به هیدروکربن‌های نفتی همواره بر روی محیط اطراف، اثرات منفی و زیان‌بار زیادی در ابعاد مختلف سلامتی جامعه، اقتصادی و محیط زیستی داشته است. بنابراین پژوهش حاضر با هدف مطالعه و بررسی تصفیه‌پذیری این نوع آلاینده‌ها از فاضلاب با استفاده از سیستم فتولیز و هم‌چنین مدل‌سازی آن صورت گرفت. در این سیستم به بررسی و مطالعهٔ تأثیر CODهای مختلف (۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و شدت تابش‌های متفاوت لامپ UV-C (۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ وات) پرداخته شد. براساس میزان مصرف انرژی به‌ازای حذف هر واحد COD، غلظت و شدت تابش بهینه به‌ترتیب ۳۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۸۰ وات برای حذف هیدروکربن‌های نفتی به‌دست آمد. در مدل‌سازی این سیستم در شدت تابش ۶۰ وات علاوه بر CODهای مذکور، COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیز مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی نتایج حاصل مشاهده شد که می‌توان از سیستم فتولیز به‌عنوان یک واحد پیش‌تصفیهٔ مناسب برای سیستم‌های بیولوژیکی بهره گرفت.*

واژه‌های کلیدی فتولیز، هیدروکربن‌های نفتی، COD، شدت تابش، انرژی مصرفی.

Photolysis System Performance in Petroleum Hydrocarbons Removal from Wastewater and its Modeling

M. Gh. Rahimi A. Khodadadi B. Ayati

Abstract *Water contaminated with petroleum hydrocarbons has harmful effects on health, economy and environment. In this study, photolysis process for treating petroleum hydrocarbons was investigated. Hence different initial CODs with different UV-C radiation power were examined. Based on the energy consumption per unit of COD removed, COD of 350 mg/L and radiation power of 80 W were chosen as the optimum conditions. To improve model prediction, in addition to the aforementioned CODs, COD=1000 mg/L in 60 W was also tested. The findings indicated that photolysis can be considered as a suitable pretreatment process for the biological systems.*

Key Words Photolysis; Petroleum Hydrocarbons; COD; Radiation Power; Energy Consumption.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹۳/۲/۳۱ و تاریخ پذیرش آن ۹٤/۵/۱۸ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

(۲) نویسندهٔ مسئول: دانشیار، دانشکدهٔ فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران. akdarban@modares.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکدهٔ مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

مقدمه

فاضلاب نفتی بیشترین حجم ضایعات تولیدی در یک صنعت نفتی و یا گازی را تشکیل می‌دهد و شامل طیف وسیعی از آلاینده‌های هیدروکربنی با غلظت‌های مختلف است[1]. تصفیهٔ این نوع فاضلاب بایستی به‌دلیل دارا بودن محتوای بالای ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای سمی، سرطان‌زا و مقاوم، در اولویت قرار گیرد [4-2]. تاکنون از روش‌های متفاوتی برای تصفیه فاضلاب‌های نفتی استفاده شده است. فرآیندهای بیولوژیکی نمونه‌ای از این روش‌ها هستند که اگرچه قابلیت حذف بسیاری از کربن‌های آلی محلول را دارند [7-5]، اما به‌دلیل وجود ترکیبات سخت و مقاوم در فاضلاب نفتی راندمان مناسبی ندارند[8]. COD بالای باقی‌مانده در پساب تصفیه‌شده مبین این موضوع است [9,10]. روش‌های دیگر تصفیه شامل فرآیندهای شیمیایی مانند انعقاد [11] و اکسیداسیون شیمیایی است[4]. راندمان و نرخ واکنش این روش‌ها کم [12] و مقدار اکسیدکنندهٔ مورد نیاز آنها زیاد می‌باشد و با تولید لجن همراه است و تنها در محدودهٔ کوچکی از pH قابل بهره‌برداری است [13,14]. لذا زمانی‌که حجم پساب زیاد باشد، استفاده از این روش‌ها با محدودیت مواجه می‌شود[15]. برای تصفیهٔ فاضلاب‌های نفتی کاربرد فن‌آوری‌های جدیدی نظیر غشاها [16,17]، انجماد [18] و اکسیداسیون کاتالیستی هوای مرطوب با امواج ماکروویو [19] که به‌دلیل مشکلاتی نظیر مصرف انرژی بالا از لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه نیستند، نیز گزارش شده است.

در سال‌های اخیر، کاربرد اشعهٔ UV در فرآیندهای تصفیهٔ آب، رشد چشم‌گیری داشته است. اشعهٔ UV و یون‌های اکسایشی نوری دارای پتانسیل بالقوهٔ مناسبی در غیرفعال‌سازی میکروارگانیسم‌ها و تخریب طیف وسیعی از آلاینده‌ها در محیط آبی می‌باشند[20]. به‌عنوان نمونه، یانگ و همکاران با کاربرد UV-C، بدون استفاده از کاتالیست، تا ۱۲ درصد از غلظت پارازیتامول با غلظت اولیهٔ ٤ میلی‌مولار را طی ۱۲/٥ روز از محیط مایع کاهش دادند [12]. هیرارا و همکاران و نیز مینامیدات و همکاران، طی تحقیقاتی اعلام کردند که UV-C می‌تواند باقی‌ماندهٔ سموم حشره‌کش را در آب تجزیه کند[22,23].

لذا هدف از این تحقیق، ارزیابی کارایی سیستم فتولیز و تعیین شرایط بهینهٔ آن به‌عنوان پیش‌تصفیه در شکستن هیدروکربن‌های نفتی سخت تجزیه‌پذیر و آماده‌سازی آن برای واحد تصفیهٔ اصلی بود که در نهایت مدل‌سازی آن برای پیش‌بینی زمان مورد نیاز برای حذف بیشترین میزان COD صورت گرفت.

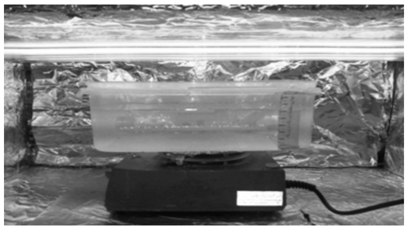
مواد و روش‌ها

روش کار. آلاینده‌های نفتی موجود در پساب پالایشگاه شامل انواع هیدروکربن‌ها است که از واحدهای تقطیر نفت خام و آب‌زداهای نفت پالایشگاه بدست می‌آید. با توجه به گزارش چاوان و همکاران، بیشتر ترکیبات نفتی موجود در پساب پالایشگاه نفت در محدودهٔ C_{14}-C_{35} هستند که میزان غلظت هیدروکربن‌های سبک بیش از سنگین می‌باشد [8]. بنابراین برای تصفیه فاضلاب سنتزی از ترکیب گازوئیل (C_{16}-C_{20}) با نفت خام (C_8-C_{37}) به نسبت ۱ به ۲ استفاده شد. علاوه بر این، مخلوط قبل از تزریق به سیستم به مدت ٤٨ ساعت هوادهی شد تا ترکیبات سبک، همراه با بخار آب (وارد شدن به فاز گاز) از محیط خارج شود و هیدروکربن‌های گریسی سنگین (سنگین‌تر از C35) به دیواره‌های ظرف بماسد[24] و از ورود هیدروکربن‌های خیلی سبک و خیلی سنگین به رآکتور جلوگیری شود.

پس از این مرحله، فاضلاب به یک پایلوت مکعب مستطیل پلاستیکی به ابعاد ۹*۱۷*۲٤ سانتی‌متر مطابق شکل (۱) بر روی هم‌زن مغناطیسی و در تماس مستقیم با اشعهٔ UV-C (طول موج ۲٥٤ نانومتر) تزریق شد به‌طوری‌که ارتفاع فاضلاب درون پایلوت ٥ سانتی‌متر شد.

در ابتدا اثر تغییرات شدت تابش (٦٠، ٨٠، ١٠٠، ١٢٠ وات) و میزان COD (٥٠، ١٠٠، ٢٥٠، ٣٥٠ و ٥٠٠ میلی‌گرم بر لیتر) و نیز اثر هم‌زمان آن دو بررسی و

مقادیر بهینهٔ آنها تعیین گردید. در ادامه، سیستم فتولیز در شدت تابش بهینه مدل شد.



شکل ۱ پایلوت مورد استفاده در تحقیق

نکتهٔ قابل ذکر این‌که در هر مرحله از تحقیق، بهینه‌سازی پارامترهای شدت تابش و COD براساس حداقل میزان مصرف انرژی طبق روابط ۱ و ۲ صورت گرفت [25].

$$EC=W\times t \quad (۱)$$

$$EC/COD=EC/(COD_{in}-COD_{out}) \quad (۲)$$

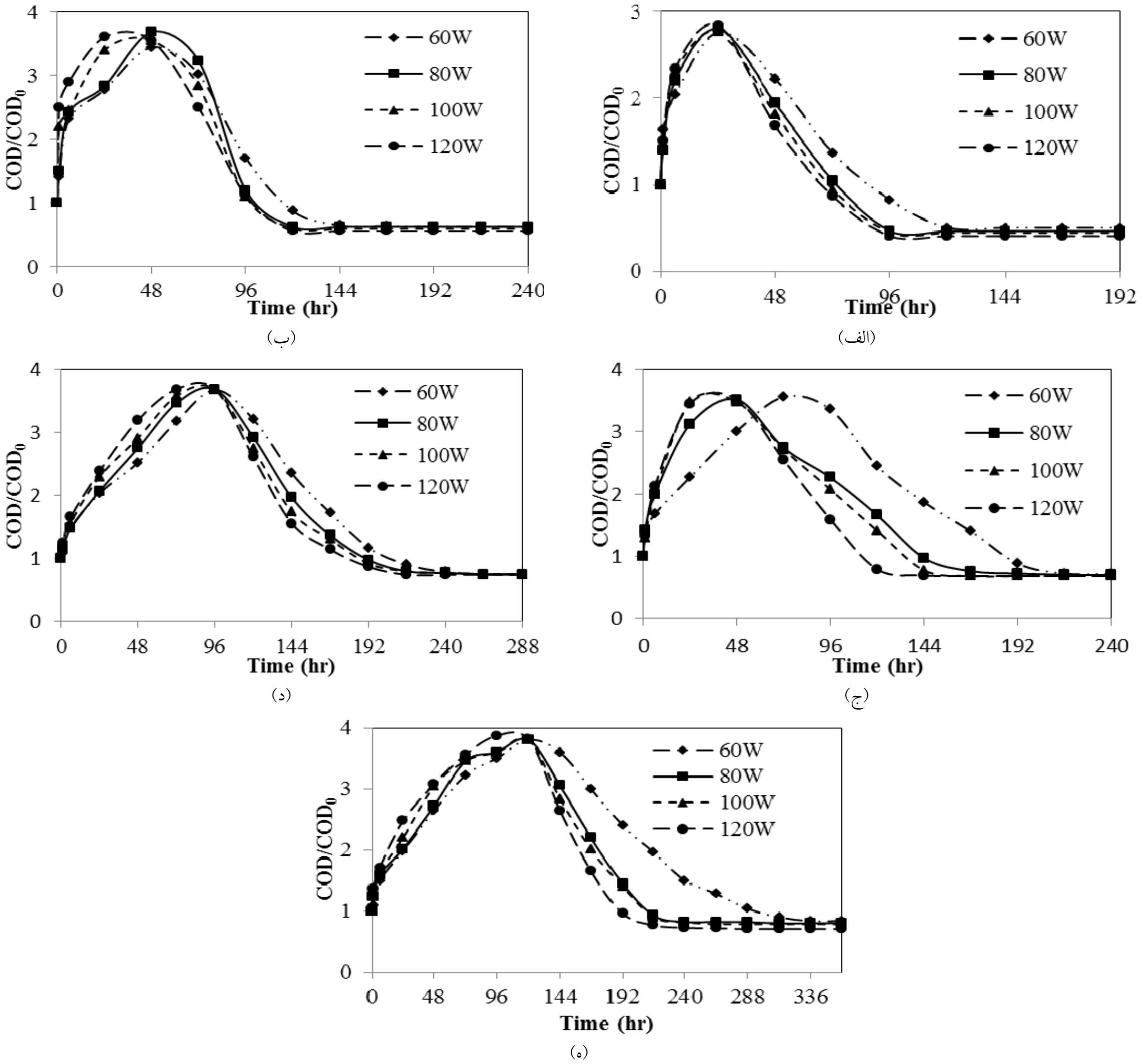
که در آن، EC انرژی مصرفی (کیلو وات ساعت)، W برق مصرف شده برحسب کیلووات (kW)، t برابر با مدت زمان تابش برحسب ساعت (hr)، EC/COD انرژی مصرف شده برای حذف هر میلی‌گرم بر لیتر آلاینده برحسب کیلووات ساعت می‌باشد.

مواد و تجهیزات. به‌منظور صاف‌سازی نمونه‌ها برای اندازه‌گیری پارامترهای محلول از صافی غشائی ۰/۴۵ میکرومتر استفاده شد. کلیهٔ آزمایش‌ها براساس روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب [26] انجام گرفت. برای اندازه‌گیری پارامترها از اسپکتروفتومتر DR4000 مدل Carry50، pH متر دیجیتالی Metrohm مدل ۶۹۱، رآکتور COD ساخت شرکت Hach مدل DRB200، ترازوی دیجیتالی مدل PLS360-3 ساخت شرکت Kern با دقت ۰/۰۰۱ گرم و هم‌زن مغناطیسی مدل RH-Basic2 ساخت شرکت Ika استفاده شد. هم‌چنین به‌منظور تأمین اشعهٔ UV-C از لامپ‌های جیوه‌ای کم‌فشار ۲۰ وات Philips ساخت آلمان استفاده گردید و به‌منظور جلوگیری از خروج پرتوهای اشعه و بازتابش آن، اثرگذاری بیشتر اشعه در راندمان حذف و هم‌چنین به‌منظور حفظ شرایط ایمنی آزمایشگاه، جدارهٔ داخلی و خارجی پایلوت به‌طور کامل با ورقه‌های آلومینیومی ضخیم پوشانده شد. اندازه‌گیری COD از روش رفلاکس بسته طبق دستورالعمل ۵۲۲۰D [26] صورت گرفت. مواد دیگر مورد استفاده شامل آب دو بار تقطیر، دی‌کرومات پتاسیم ($Cr_2K_2O_7$)، سولفات نقره (Ag_2SO_4)، سولفات جیوه ($HgSO_4$)، اسید سولفوریک (H_2SO_4) و پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) برای آزمایش COD بودند.

نتایج و بحث

بررسی اثر هم‌زمان تغییرات شدت تابش و غلظت آلاینده. نتایج تأثیر شدت تابش در مقادیر مختلف COD در نمودار (۱) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در کلیه نمودارها در ابتدای فرآیند، میزان COD روند افزایشی دارد که به‌تدریج کاهش می‌یابد. این مطلب بیانگر قابلیت اشعهٔ UV-C در تجزیهٔ تدریجی ترکیبات پیچیده موجود در فاضلاب سنتزی است [27,28].

هم‌چنین همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش غلظت آلاینده، مدت زمان تابش اشعه UV-C برای رسیدن به راندمان حذف ثابت نیز افزایش می‌یابد و راندمان حذف در شدت تابش ثابت کاهش می‌یابد به‌طوری‌که میزان حداکثری حذف آلاینده در شدت تابش ۶۰ وات در CODهای مذکور به‌ترتیب ۵۰ (در یک روز)، ۳۷ (در دو روز)، ۲۸ (در سه روز)، ۲۵ (در چهار روز) و ۱۶ (در پنج روز) درصد می‌باشد. هم‌چنین ملاحظه می‌شود که با افزایش توان لامپ و درنتیجه شدت تابش بر واحد سطح، میزان راندمان افزایش می‌یابد به‌نحوی‌که در COD ورودی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با افزایش ۲ برابری توان لامپ از ۶۰ به ۱۲۰ وات، میزان راندمان حذف برای زمان ماند ۹۶ ساعت ۴۲ درصد بیشتر شده و به ۶۰ درصد رسیده است.



نمودار ۱ بررسی اثر هم‌زمان تغییرات شدت تابش و غلظت آلاینده
الف) ۵۰mg/L، ب) ۱۰۰mg/L، ج) ۲۵۰mg/L، د) ۳۵۰mg/L، ه) ۵۰۰mg/L

در COD معادل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، افزایش توان از ۸۰ به ۱۰۰ وات و ۱۰۰ به ۱۲۰ وات در راندمان حذف تأثیر کمتری نسبت به افزایش توان از ٦۰ به ۸۰ وات داشته که این تأثیر پس از زمان ماند ۱۲۰ ساعت برای کلیه شدت تابش‌ها ناچیز بود. نتایج مشابهی برای CODهای دیگر نیز حاصل شد.

در COD معادل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، اختلاف راندمان حذف آلاینده در توان‌های مختلف منبع نوری تا قبل از زمان ماند ۹٦ ساعت محسوس بود؛ اما پس از این زمان ماند اختلاف در بین توان‌های ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ وات بسیار ناچیز بود.

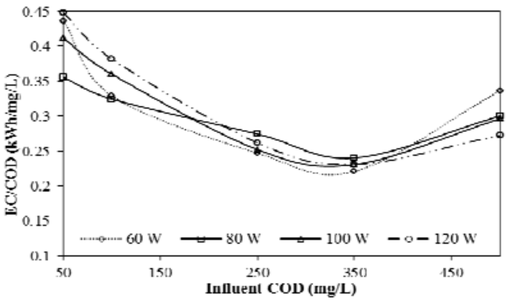
همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش توان لامپ UV و ثابت فرض کردن COD ورودی، نمودارها سریع‌تر به راندمان حذف ثابت میل می‌کنند. به‌طوری‌که در COD معادل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و توان لامپ ۱۲۰وات (نمودار ۱- الف) این نتیجه سریع‌تر حاصل می‌شود؛ اما با افزایش غلظت آلاینده و ثابت فرض کردن توان لامپ، عکس این عمل اتفاق می‌افتد؛

به‌طوری‌که در COD معادل ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و توان ۶۰ وات، راندمان حذف دیرتر به حالت ثابت میل می‌کند. هم‌چنین ملاحظه می‌شود که اختلاف چندانی بین نتایج توان‌های ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ وات در میزان حذف آلاینده مشاهده نمی‌شود؛ ولی بین توان‌های ۶۰ و ۸۰ وات اختلاف بیشتری نسبت به ۸۰–۱۰۰ و ۱۰۰–۱۲۰ وات مشاهده می‌شود که این نتیجه در نمودارهای (۱– ج) و (۱– ه) مشهودتر می‌باشد. تخریب بیشتر ترکیبات هیدروکربنی در شدت تابش ۸۰ وات نسبت به ۶۰ وات، دلیل اصلی اختلاف به نسبت زیاد این دو شدت تابش است. هم‌چنین اختلاف اندک بین شدت تابش‌های ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ وات، به ماهیت هیدروکربن‌های نفتی و اثربخشی یکسان این شدت تابش‌ها برمی‌گردد.

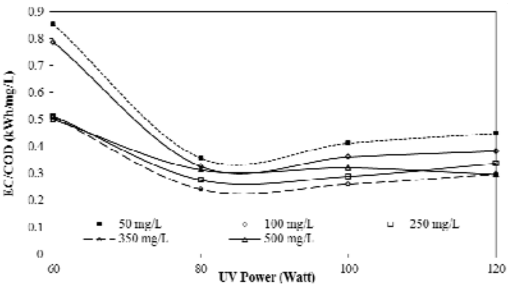
تعیین مقادیر بهینهٔ شدت تابش و غلظت با بررسی توان‌های تابشی مختلف در CODهای مورد بررسی، میزان بهینهٔ شدت تابش و COD ورودی تعیین گردید.

طبق نمودار (۲–الف) کمترین میزان مصرف انرژی در COD معادل ۳۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌میزان به‌ترتیب ۰/۲۲۱، ۰/۲۳، ۰/۲۳۱ و ۰/۲۴ کیلووات ساعت به‌ازای هر میلی‌گرم بر لیتر در توان‌های ۶۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۸۰ وات حاصل شد.

هم‌چنین طبق نمودار (۲–ب) کمترین میزان مصرف انرژی مربوط به توان ۸۰ وات به میزان ۰/۲۴ کیلووات ساعت بر میلی‌گرم بر لیتر در COD معادل ۳۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۰/۲۷۴ کیلووات ساعت بر میلی‌گرم بر لیتر در COD معادل ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۰/۳۱۲ کیلووات ساعت بر میلی‌گرم بر لیتر در COD معادل ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۰/۳۲۴ کیلووات ساعت بر میلی‌گرم بر لیتر در COD معادل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۰/۳۶ کیلووات ساعت بر میلی‌گرم بر لیتر در COD معادل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نتیجه شد؛ بنابراین COD معادل ۳۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و شدت تابش ۸۰ وات، با توجه به مصرف کمترین انرژی به‌عنوان مقادیر بهینه در حذف هیدروکربن‌های نفتی در نظر گرفته شدند.



(الف)



(ب)

نمودار ۲ میزان مصرف انرژی به‌ازای الف) COD ورودی مختلف، ب)توان‌های مختلف

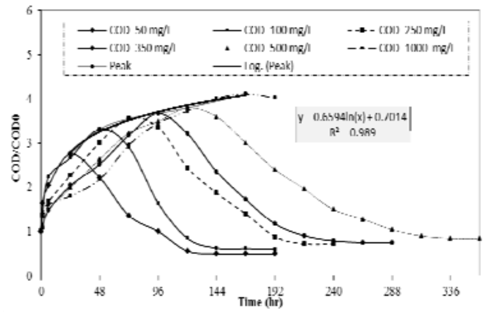
در تحقیق دلنواز (۱۳۹۰)، توان ۶۰ وات و غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان شرایط بهینه در حذف فنل توسط فرآیند فتوکاتالیستی گزارش شد [۲۹]. عسگری (۱۳۹۲) نیز برای حذف رنگزای ۷۱ به‌ترتیب مقادیر ۹۰ وات و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای شرایط بهینهٔ فرآیند انتخاب کرد [۳۰]. هم‌چنین نتایج حاصل از تحقیق ملکی (۱۳۸۹) حاکی از حذف ٦١ درصدی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از فاضلاب با استفاده از سیستم فتولیز با غلظت ٦٠ میلی‌گرم بر لیتر در توان ۵۵ وات بعد از دو ساعت می‌باشد [۳۱].

مدل تعیین زمان COD بیشینه. مدل‌سازی سیستم با بررسی کارایی سیستم در CODهای مختلف تحت شدت تابش ٦٠ وات و نیز بهترین برازش نقاط با مقادیر COD_{max}/COD_0 برای هر غلظت برحسب زمان در نمودار (۳) ارائه شده است. همان‌گونه که در نمودار (۳–الف) ملاحظه می‌شود، تغییرات COD/COD_0 نسبت به زمان در CODهای مختلف روند مشابهی

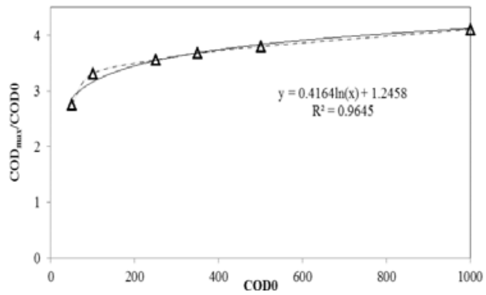
دارند که مـی‌تـوان از اتصـال نقـاط بیشـینهٔ آنهـا رابطـهٔ مناسبی را استخراج کرد نمودار (۳- ب). بهترین برازش در نمودارها رگرسیون خطـی اسـت. در ایـن نمودارهـا رگرسیون لگاریتمی با ضریب همبسـتگی ۰/۹۹ و ۰/۹٦ مطابق روابط (۳) و (٤) بـه‌دسـت آمـد (t مـدت زمـان حصول COD_{max} برحسب روز).

COD_{max}/COD_0=۰/۷۰۱٤ Ln(t) +۰/٦٥٩٤ (۳)

CODmax/COD0 =۱/۲٤٥۸ Ln(COD0) +۰/٤۱٦٤ (٤)



(الف)



(ب)

نمودار ۳ تغییرات حذف COD در سیستم فتولیز و رگرسیون لگاریتمی مقادیر COD_{max}/COD_0 الف) برحسب زمان، ب) برحسب COD_0 (P_{UV}=٦۰W)

با وجود این‌که کاربرد چنین روابطـی کنتـرل بهتـر سیستم و برنامه‌ریـزی بـرای آن را در شـرایط مختلـف به‌خصوص در صنعت ممکن می‌سازد امـا تـاکنون ایـن موارد در هیچ پژوهشی مورد توجه قرار نگرفته‌اند که با توجه به اهمیت موضوع در این تحقیق بررسی‌های لازم به عمل آمد.

نتیجه‌گیری

هیدروکربن‌های نفتی به‌دلیل سـمیت، پایـداری، قابلیـت تجمع در بدن موجودات زنده و توانـایی بقـا در محـیط به‌مدت طولانی یک تهدید جدی بـرای محـیط زیسـت محسوب می‌شوند. در این تحقیق کارایی سیستم فتـولیز در تصفیهٔ فاضلاب سنتزی هیدورکربن‌های نفتی بررسی شـد و غلظـت و شـدت تـابش بهینـه بـه‌ترتیـب ۳٥۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۸۰ وات به‌دست آمـد. هـم‌چنـین بـا مدل‌سازی سیستم، تقریب خـوب و بـا دقـت بـالایی از زمان رسیدن به COD بیشینه در حذف آلاینده به‌دسـت آمد تا پیش‌بینی عملکرد سیستم و برنامه‌ریزی بـرای آن در شرایط مختلف امکان‌پذیر شود. با توجـه بـه تبـدیل ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر نفتی بـه ترکیبـات سـاده‌تـر می‌توان سیستم فتولیز را به‌عنوان یک پیش تصفیه بـرای دیگر فرآیندها در حذف هیدروکربن‌های نفتـی در نظـر گرفت.

مراجع

1. Tellez, G. T., Nirmalakhandan, N., & Gardea-Torresdey, J. L., "Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water". *Advances in Environmental Research*, Vol. 6, No 4, pp.455-470, (2002).
2. Mrayyana B., Battikhi M. N., "Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge", *Journal of Hazardous Material*, No 120, pp.127-134, (2005).
3. Wake H., "Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment", Estuar. Coast Shelf Sci.,No. 62, pp. 131-140, (2005).
4. Abdelwahab O., Amin N. K., El-Ashtoukhy E. S. Z., "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater", *Journal of Hazardous Mater*, No.163, pp.711-716, (2009).

5. Schneider E. E., Cerqueira A.C.F.P., Dezotti M., "MBBR evaluation for oil refinery wastewater treatment with post-ozonation and BAC for wastewater reuse", *Water Science & Technology*, No.63(1): pp. 143-148, (2011).
6. Gargouri B., Karray F., Mhiri N., Aloui F., Sayadi S., "Application of a continuously stirred tank bioreactor (CSTR) for bioremediation of hydrocarbon-rich industrial wastewater effluents", *Journal of Hazardous Materials*, No.189: pp.427-434, (2011).
7. Rastegar S. O., Mousavi S. M., Shojaosadati S. A., Sheibani S., "Optimization of petroleum rfienery effluent treatment in a UASB reactor using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, No. 197: pp.26-32, (2011).
8. Chavan, A., and Mukherji, S., "Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganisms in rotating biological contactor: Effect of N:P ratio", *Journal of Hazardous Mater,* No.154,pp. 63-72, (2008).
9. Fratila-Apachitei, L. E., Kennedy, M. D., Linton, J. D., Blume, I., & Schippers, J. C., "Influence of membrane morphology on the flux decline during dead-end ultrafiltration of refinery and petrochemical waste water", *Journal of Membrane Science,* No.182(1), pp.151-159, (2001).
10. Shokrollahzadeh, S., Azizmohseni, F., Golmohammad, F., Shokouhi, H., & Khademhaghighat, F., "Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran", *Bioresource technology*, No. 99(14), pp. 6127-6133, (2008).
11. Santo C. E., Vilar V. J. P., Botelho C. M. S., Bhatnagar A., Kumar E., Boaventura R. A. R., "Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant", *Chemical Engineering Journal,* No. 183: pp. 117-123, (2012).
12. Huang C. R., Shu H. Y., "The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O_3, and UV/H_2O_2 processes", *J. Hazard. Mater,* No. 41: pp. 47-64, (1995).
13. Laoufi N. A., Tassalit D., Bentahar F., "The degradation of phenol in water solution by TiO_2 photocatalyst in a chemical reactor", *Global NEST J.*, No. 10: pp. 404-418, (2008).
14. Kuyukina M. S., Ivshina I. R., Serebrennikova M. K., Krivorutchko A. B., Podorozhko E. A., Ivanov R. V., Lozinsky V. I., "Petroleum-contaminated water treatment in a fluidized-bed bioreactor with immobilized Rhodococcus cells", *Int. Biodeterioration Biodegrad,* No. 63: pp. 427-432, (2009).
15. Guo J., Al-Dahhan M., "Catalytic wet air oxidation of phenol in concurrent downflow and upflow packed-bed reactors over pillared clay catalyst", *Chem. Eng. Sci*., No. 60: pp. 735-746, (2005).
16. Li Y., Yan L., Xiang C., Hong L. J., "Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes", Desalination, No. 196: pp. 76-83, (2006).
17. Rahman M. M., Al-Malack M. H., "Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater", *Desalination,* No. 191: pp. 16-26, (2006).

18. Gao W., Habib M., Smith D. W., "Removal of organic contaminants and toxicity from industrial effluents using freezing processes", Desalination, No. 245: pp. 108–119, (2009).
19. Sun Y., Zhang Y., Quan X., "Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure", *Sep. Purif. Technol*., No. 62: pp. 565-570, (2008).
20. Sozzi, D. A., & Taghipour, F., "Computational and experimental study of annular photo-reactor hydrodynamics", *International journal of heat and fluid flow*, No. 27(6), pp. 1043-1053, (2006).
21. Yang L, Yu LE, Ray MB., "Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis", *Water Res*., No. 42(13): pp. 3480-8, (2008).
22. Hirahara Y., Ueno H., Nakamuro K., "Comparative Photodegradation Study of Fenthion and Disulfoton under Irradiation of Different Light Sources in Liquid-and Solid-Phases", *J. Health Sci.*, No. 47(2): pp. 129-35, (2001).
23. Minamidate, W., Tokumura, M., Znad, H. T., Kawase, Y., "Photodegradation of o-cresol in water by the H2O2/UV process", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, No. 41(8): pp. 1543-1558, (2006).
24. Zolfaghari M., Alamzadeh I., Vosoughi M., Tafti N., "Application of Hybrid Activated Sludge Reactor to Improve Activated Sludge Process for Oily Wastewater Treatment", *Journal of Water & Wastewater*, No. 1, pp. 43-52, (2013).
25. Damodar A. R., You S. J., Ou S. H., "Coupling of membrane separation with photocatalytic slurry reactor for advanced dye wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*. No. 76, pp. 64–71, (2010).
26. Andrew, D. (Ed.), Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC, 20th Ed, (2005).
27. Konstantinou, I. K., Albanis T. A., "TiO2-assisted photocatalytic degradationof azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations-A review", *Applay. Catalyst B: Environmental*, No. 49 (1), pp. 1–14, (2004).
28. Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H., Sanjabi S., "Kinetics study of photcatalytic process for treatment of phenolic wastewater by TiO2 nano powder immobilized on concrete surfaces", *Toxicological & Environmental Chemistry*, No. 94(6): pp. 1086-1098, (2012).

۲۹. دلنواز، م.، "تصفیهٔ فاضلاب حاوی فنل از فاضلاب با استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 پوشش داده شده بر سطح بتنی بهینه‌شده با مصالح بازیافتی"، رسالهٔ دکترا، مهندسی عمران (محیط زیست)، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکدهٔ مهندسی عمران و محیط زیست، (۱۳۹۰).

۳۰. عسگری، ر.، "بررسی تأثیر اسکاونجر در حذف فتوکاتالیستی رنگ DB71 با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم پوشش داه شده بر سطح بتن"، پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد، مهندسی عمران (محیط زیست)، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکدهٔ مهندسی عمران و محیط زیست، (۱۳۹۲).

۳۱. ملکی، ا.، "مقایسهٔ کارایی فرآیندهای فتولیز و التراسونولیز در تجزیهٔ رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸"، مجلهٔ سلامت و محیط، فصلنامهٔ علمی- پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، (۱۳۸۹).